

(51)

Int. Cl.:

D 06 p, 1/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 8 n, 1/01

(10)  
(11)  
(21)  
(22)  
(43)

## Offenlegungsschrift 2 224 788

Aktenzeichen: P 22 24 788.7

Anmeldetag: 20. Mai 1972

Offenlegungstag: 19. April 1973

Ausstellungsriorität: —

(30)  
(32)  
(33)  
(31)

Unionspriorität

Datum: 12. Oktober 1971

22. November 1971

Land: Schweiz

Aktenzeichen: 14905-71

17052-71

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial mit Cycloimmoniumgruppen haltigen basischen Farbstoffen

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Sandoz AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.;  
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;  
Patentanwälte, 6000 Frankfurt

(72)

Als Erfinder benannt:

Käppeli, Viktor, Allschwil (Schweiz)

BEST AVAILABLE COPY

DT 2224 788

2224788

Patentanwälte  
Dipl.-Ing. P. Wirth  
Dr. V. Schmid-Kowarzik  
Dipl.-Ing. G. Duhnenberg  
Dipl.-Ing. Dr. D. Gudel  
6 Frankfurt/M., Gr. Eschenheimer Str. 39

SANDOZ A.G.  
Basel/Schweiz

Case 150-3326

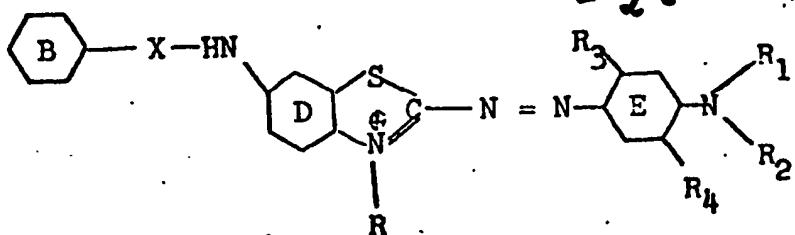
Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial mit Cycloimmoniumgruppen haltigen basischen Farbstoffen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Fasern, Fäden oder daraus hergestellten Textilien, die aus synthetischen Polyestern, welche durch saure Gruppen modifiziert sind, bestehen oder solche enthalten mit Cycloimmoniumgruppen haltigen Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man hierzu von Sulfonsäuregruppen freie Monoazoverbindungen der Formel

309816/1014

BAD ORIGINAL

- 2 -

2224788  
 $A^\ominus$  (I),

verwendet,

worin R einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest,

$R_1$  Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest,

$R_2$  einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest, oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest,

$R_3$  Wasserstoff, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest,

$R_4$  Wasserstoff oder einen nicht wasserlöslich machenden Substituenten,

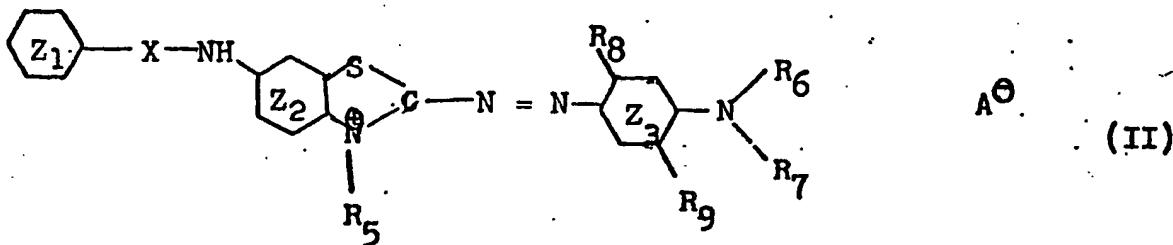
X =  $\text{SO}_2^-$ , -CO-oder -CS-

und  $A^\ominus$  ein Anion bedeuten,

die aromatischen Ringe B und/oder D und/oder E durch nicht wasserlöslich machende Substituenten weiterversubstituiert sein können, die Reste  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem an  $R_1$  gebundenen N-Atom einen Heterocyclus und die Reste  $R_2$  und  $R_4$  zusammen mit dem an  $R_2$  gebundenen N-Atom ebenfalls einen Heterocyclus bilden können.

Gute Färbungen erhält man, wenn man eine Verbindung der Formel

2224788



verwendet,

worin  $R_5$  einen niedrigmolekularen Alkylrest,

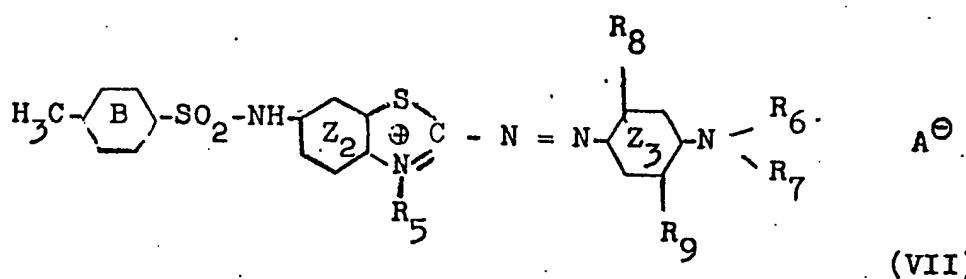
$R_6$  Methyl, Aethyl, Hydroxyäthyl, Chloräthyl, 3-Chlor-  
-2-hydroxypropyl oder 2'-Amino-carbonyläthyl,

$R_7$  Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Hydroxyäthyl, Chloräthyl,  
3-Chlor-2-hydroxypropyl, 2-Aminocarbonyläthyl, Benzyl  
oder Phenyl,

$R_8$  Methyl, Chlor, Brom, Methoxy oder Aethoxy

und  $R_9$  Wasserstoff bedeuten und die aromatischen Ringe  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  
 $Z_3$  keine weiteren Substituenten tragen.

Ebenso gute Färbungen können erhalten werden, wenn man eine  
Verbindung der Formel

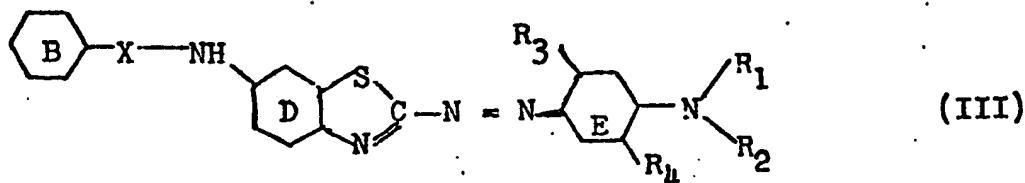


verwendet.

- 4 -

2224788 .

Die Monoazoverbindungen der Formel (I) kann man erhalten, wenn man eine Azoverbindung der Formel

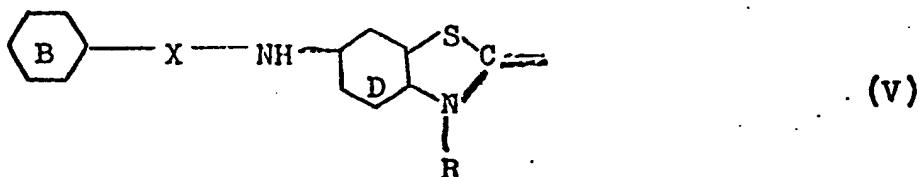


quaterniert, z.B. mit einem Quaternierungsmittel der Formel



worin A einen in ein Anion  $A^-$  überführbaren Rest bedeutet.

Die Verbindung der Formel (I) können auch hergestellt werden, wenn man Hydrazone von Verbindungen oder funktionelle Derivate davon, deren Reste der Formel



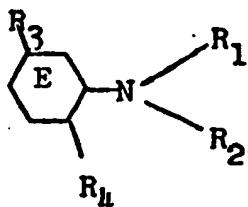
entsprechen,

mit Aminen der Formel

BAD ORIGINAL

300316/1014

2224788



(VI)

in Gegenwart einer Säure  
oxydativ kuppelt.

Synthetische Polyester, die durch saure Gruppen modifiziert sind, sind beispielsweise aus den USA Patentschriften 2'893'816, 3'018'272 oder 3'379'723 oder aus der belgischen Patentschrift 549'179 bekannt.

Die Farbstoffe der Formel (I) dienen auch zum Färben oder Bedrucken von Fasern, Fäden oder daraus hergestellten Textilien, die aus Homo- oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils oder acryl-Dicyanäthylens bestehen oder solche enthalten. Man kann sie aber auch verwenden zum Färben oder Bedrucken von Kunststoffen und Leder, ferner zum Färben von Papier.

Das Färben von durch saure Gruppen modifizierten Polyesterfasern geschieht vorteilhaft in Wasser, oder in Gegenwart von Wasser in einem organischen Lösungsmittel. Man arbeitet in neutralem oder saurem Medium und bei Temperaturen von 50°C bzw. 60°C bis zur Kochtemperatur in Gegenwart eines Carriers. Man kann auch über 100°C unter Druck im geschlossenen Gefäß färben und zwar mit

oder ohne Carrier. Man kann die Farbstoffe gelöst oder als Dispersion einsetzen. Es werden auch ohne Anwendung von Retardern sehr egale Färbungen erhalten.

Auch Mischgewebe, welche einen durch saure Gruppen modifizierten Polyesteranteil enthalten, lassen sich gut anfärben.

Die Farbstoffe der Formel (I) können einzeln oder im Gemisch, z.B. auch mit andern kationischen Farbstoffen verwendet werden.

In den Verbindungen der Formel (I) lässt sich das Anion  $A^{\ominus}$  durch andere Anionen austauschen, z.B. mit Hilfe eines Ionenaustauschers oder durch Umsetzen mit Salzen oder Säuren, gegebenenfalls in mehreren Stufen, z.B. über das Hydroxid oder über das Bicarbonat.

Die Farbstoffen können als Hydroxide oder als Salze von anorganischen oder organischen Säuren eingesetzt werden, wobei die folgenden Anion  $A^{\ominus}$  genannt seien: z.B. als Halogenide, wie Chloride, Bromide, Iodide- oder Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate, Methylsulfate, Sulfate, Disulfate, Aminosulfonate, Perchlorate Phosphate, Phosphormolybdate, Phosphorwolframate, Phosphorwolfram-molybdate, Borate, Benzolsulfonate, 4-Methylbenzolsulfonate, Naphthalinsulfonate, 4-Chlorbenzolsulfonate, Amidosulfonate, Oxalate, Formiate, Acetate, Maleinate, Lactate, Malate, Propionate, Succinate, Citrate, Methansulfonate, Chloracetate, Tartrate oder Benzoate, usw.

BAD ORIGINAL

309816 / 1014

2224788

Weitere Anionen können komplexe Anionen sein, wie dasjenige von Chlorzinkdoppelsalzen.

Unter Halogen ist in jedem Fall Brom, Fluor oder Iod, vorzugsweise jedoch Chlor zu verstehen, Geradkettige oder verzweigte Alkylrest enthalten meistens 1 bis 12, bzw. 1 bis 6 und vorzugsweise 1,2,3 oder 4 Kohlenstoffatome. Sind diese Reste substituiert, enthalten sie insbesondere Halogenatome, Hydroxyl- oder Cyangruppen oder Arylreste, beispielsweise Phenylreste, Alkyl steht für solche Fälle für einen Aralkylrest, z.B. für einen Benzylrest. Alkoxyreste enthalten z.B. 1 bis 6 und vorzugsweise 1,2 oder 3 Kohlenstoffatome.

Arylreste stehen meistens für Phenyl- oder Naphthylreste. Alle Reste aromatischen Charakters, z.B. auch die Ringe B und/oder D und/oder E können Substituenten, insbesondere nicht wasserlöslich machende Substituenten tragen.

Solche Reste sind z.B. Halogenatome, Nitro-, Amino-, Cyan-, Rhodan-, Hydroxyl-, Alkyl-, Alkoxy-, Trifluoralkyl-, Trichloralkyl-, Phenyl-, Phenoxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Phenylamino-, Acyl-, Acyloxy-, Acylamino-, wie Urethan-, Alkylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Sulfonsäureamid-, Alkylsulfonsäureamid, Dialkylsulfonsäureamid-, Arylsulfonsäureamidgruppen, Arylazo-, z.B. Phenylazo-, Diphenylazo- oder Naphthylazogruppen.

Die Reste  $R_1$  und  $R_2$  können zusammen einen Pyrrolidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Piperidinring bilden.

Die Kupplung kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden, z.B. in wässrig, saurem Medium, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupplungsbeschleunigers und bei Temperaturen von etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $+5^{\circ}\text{C}$ .

Auch die Quaternierung kann nach den üblichen Methoden ausgeführt werden, z.B. in einem inerten Lösungsmittel oder gegebenenfalls in wässriger Suspension oder ohne Lösungsmittel in einem Ueberschuss des Quaternierungsmittels, wenn nötig, bei erhöhten Temperaturen und in gegebenenfalls gepuffertem Medium.

Vorteilhaft ist die Verwendung organischer Säuren, gegebenenfalls in Verbindung mit einem Zusatz einer basischen Verbindung.

Quaternierungsmittel sind beispielsweise Alkylhalogenide, z.B. Methyl- oder Aethylchlorid, -bromid oder -iodid, Alkylsulfate wie Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Acrylsäureamid in Gegenwart von Säure z.B.  $\text{CH}_2=\text{CH.CO.NH}_2/\text{HCl}$ , Chloressigsäurealkylester,  $\beta$ -Chlorpropionamid, Epoxide, wie z.B. Aethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin. Quaternierungsmittel sind z.B. Verbindungen der Formel R-A (IV), worin A einen in ein Anion  $\text{A}^-$  überführbaren Rest bedeutet.

BAD ORIGINAL

2224788

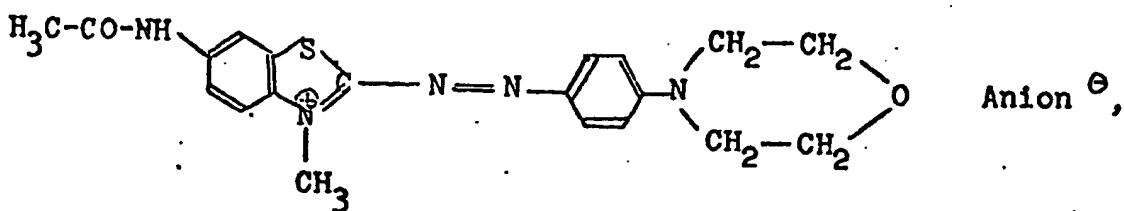
Die Farbstoffe ergeben auf synthetischem Polyester, welches durch saure Gruppen modifiziert ist, ausgezeichnete egale und echte Färbungen. Die Färbungen sind wasch-, schweiss-, sublimier-, plissier-, dekatur-, bügel-, dampf-, wasser-, meerwasser-, trockenreinigungs-, Überfärbungs- und Lösungsmittelstabile. Die Farbstoffe haben ein gutes Aufbauvermögen und eine gute Lichtechtheit. Die Färbungen sind gut salzverträglich, haben eine gute pH-Stabilität in saurem Medium.

Die Farbstoffe der Formel (I) haben eine gute Löslichkeit, besonders in Wasser und reservieren natürliche und synthetische Polyamide, soweit sie nicht durch saure Gruppen substituiert sind.

Aus der belgischen Patentschrift 543 604 sind ähnliche Cyclo-immoniumgruppen haltige Farbstoffe zum Färben von durch saure Gruppen modifizierten Polyesterfasern bekannt. Die nach den erfundungsgemässen Verfahren, auf demselben Substrat gefärbten Farbstoffe der Formel (I) besitzen demgegenüber überraschenderweise ein besseres Zieh- und Aufbauvermögen und eine bessere Lichtechtheit.

Aus der USA-Patentschrift 3 132 133 ist der Farbstoff der Formel

2224788

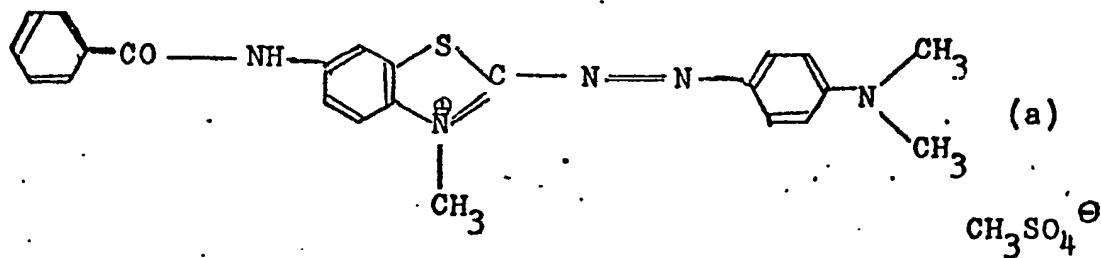


ebenfalls zum Färben von durch saure Gruppen modifizierten Polyesterfasern bekannt. Es ist überraschend, dass die Farbstoffe der Formel (I), auf demselben Substrat gefärbt, eine verbesserte pH-Stabilität in saurem Medium besitzen.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

### Beispiel 1

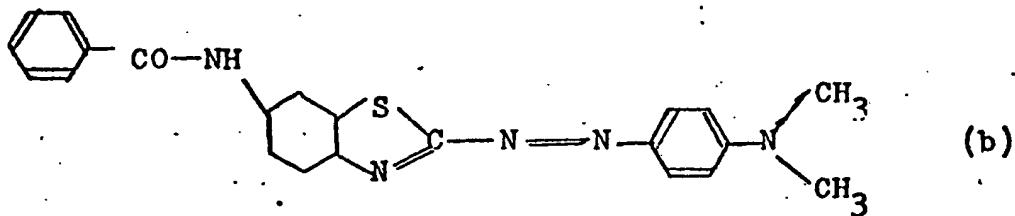
20 Teile des Farbstoffes der Formel



werden mit 80 Teilen Dextrin in einer Kugelmühle während 48 vermischt; 1 Teil des so erhaltenen Präparates wird mit 1 Teil 40%iger Essigsäure angeteigt, der Brei mit 200 Teilen entmineralisiertem Wasser übergossen und kurz aufgekocht. Man verdünnt mit 7000 Teilen entmineralisiertem Wasser, setzt 2 Teile Eisessig zu und geht bei 60°C mit 100 Teilen Polyester gewebe, welches durch saure Gruppen modifiziert ist, in das Bad ein. Man kann das Material zuvor 10 bis 15 Minuten lang bei 60° in einem Bad, bestehend aus 8000 Teilen Wasser und 2 Teilen Eisessig vorbehandelt.

Man erwärmt innerhalb von 30 Minuten auf 98-100°, kocht 1 1/2 Stunden lang und spült. Man erhält eine egale blaue Färbung mit guten Nassechtheiten.

Der oben genannte Farbstoff kann wie folgt hergestellt werden:  
40,2 Teile einer Verbindung der Formel

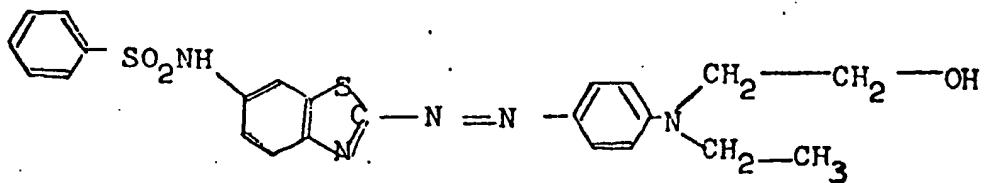


2224788

werden in 300 Teile Eisessig angerührt und mit 4,1 Teilen Magnesiumoxyd versetzt. Die Masse wird auf 60-65° erwärmt. Hierauf lässt man während 30 Minuten 25,2 Teile Dimethylsulfat so zutropfen, dass die Temperatur konstant bleibt. Anschliessend lässt man bei 80-90° 6 Stunden lang röhren. Der Reaktionsverlauf wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach dem Umsatz wird die Masse in 2000 Teile Wasser ausgeladen und der Farbstoff durch Zugabe von Natriumsulfat ausgefällt. Nach mehrstündigem Röhren wird der Farbstoff der Formel (a) abfiltriert und der Niederschlag mit einer 2%igen Natriumsulfatlösung gewaschen. Die Verbindung der Formel (b) kann nach Chemical Abstract, Bd. 34, 1940, Seite 5447 hergestellt werden.

Beispiel 2

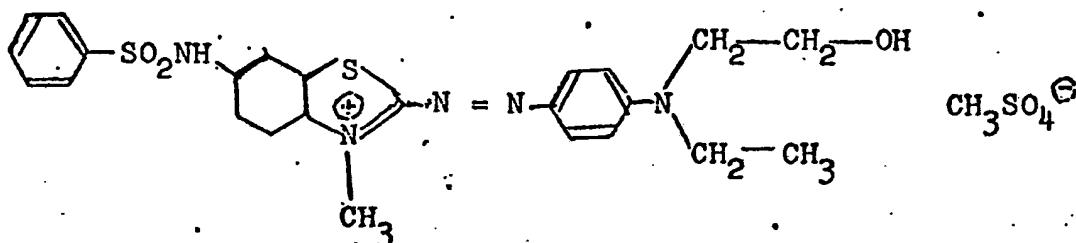
Ein Farbstoff mit ähnlich guten Eigenschaften erhält man, wenn man 48,2 Teile einer Verbindung der Formel



2224788

-13-

in 300 Teile Eisessig anführt und mit 4,1 Teilen Magnesiumoxyd versetzt. Die Masse wird auf 60-65° erwärmt und während 30 Minuten bei dieser Temperatur 25,2 Teile Dimethylsulfat zugetropft. Anschliessend wird 5-6 Stunden lang bei 80-90° gerührt und der Reaktionsablauf dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach dem Umsatz wird die Masse auf 2000 Teile Wasser ausgegossen und der Farbstoff durch Zugabe von Glaubersalz ausfällt. Nach mehrstündigem Röhren wird der Farbstoff der Formel



abfiltriert und der Niederschlag mit einer 2-Proz. Glaubersalzlösung gewaschen. Er färbt von durch saure Gruppen modifiziert Polyestermaterial in egalen blauen Tönen mit guter Licht- und guten Nässeechtheiten.

#### Beispiel 2a

20 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 1 werden mit 80 Teilen Dextrin in einer Kugelmühle während 48 Stunden vermischt; 1 Teil des so erhaltenen Präparates wird mit 1 Teil 40%ige Essigsäure angeteigt, der Brei mit 200 Teilen entmineralisiertem Wasser übergossen und kurz aufgekocht. Mit dieser Stammlösung wird wie folgt gefärbt :

309816 / 1014

a) Man verdünnt mit 7000 Teilen entmineralisiertem Wasser setzt 21 Teile kalziniertes Natriumsulfat, 14 Teile Ammoniumsulfat, 14 Teile Ameisensäure und 15 Teile eines Carriers auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Aethylenoxid mit Dichlorphenolen zu und geht bei 60° mit 100 Teile Polyestergewebe, welches durch saure Gruppen modifiziert ist, in das Bad ein. Man kann das Material zuvor 10-15 Minuten lang bei 60° in einem Bad bestehend aus 8000 Teilen Wasser und 2 Teilen Eisessig vorbehandeln.

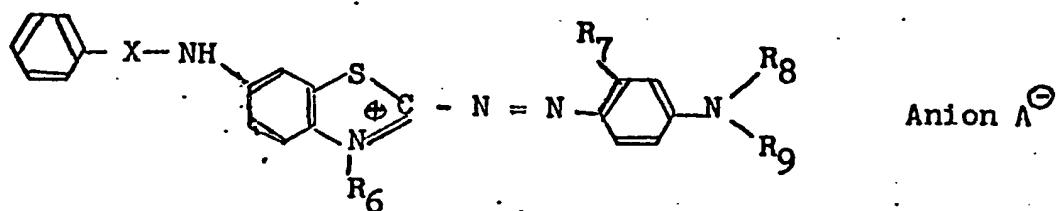
Man erwärmt innerhalb von 30 Minuten auf 98-100°, kocht eine Stunde lang und spült. Man erhält eine egale blaue Färbung mit guten Nassechtheiten.

b) Man verdünnt mit 3000 Teilen entmineralisiertem Wasser, setzt 18 Teile kalziniertes Natriumsulfat sowie je 6 Teile Ammoniumsulfat und Ameisensäure zu und geht bei 60° mit 100 Teilen Polyestergewebe, welches durch saure Gruppen modifiziert ist, in das Bad ein. Man erwärmt in geschlossenem Gefäß innerhalb von 45 Minuten auf 110°, behält diese Temperatur unter Schütteln 1 Stunde bei, kühlte danach innerhalb von 25 Minuten auf 60° ab und spült das Färbegut. Man erhält eine egale blaue Färbung mit guten Nassechtheiten.

c) Man verfährt gleich wie in b), erwärmt jedoch das geschlossene Gefäß 1 Stunde lang auf 120°.

-15-

In der folgenden Tabelle wird der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie werden nach den Angaben in den Beispielen 1 oder 2 hergestellt und färben von durch saure Gruppen modifizierten Polyesterfasern nach den Angaben im Beispiel 2a in ähnlich guten Eigenschaften und entsprechen der Formel



T A B E L L E

Bsp. No.	X	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	Nuance der Fär- bung auf Polyester
3	-CO-	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	blau
4	do	do	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	do
5	do	do	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	do
6	do	do	H	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	do
7	do	do	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	do
8	do	do	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
9	do	do	H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	do
10	do	do	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
11	do	do	H	do	-CH <sub>3</sub>	do
12	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do
13	do	do	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	-CH <sub>3</sub>	do
14	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
15	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	do
16	do	do	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	-CH <sub>3</sub>	do
17	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
18	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	do
19	do	do	H	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>3</sub>	do
20	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
21	do	do	H	do	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> Cl	do
22	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do
23	do	do	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
24	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
25	do	do	H	do	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	do

309816 / 1014

Bsp. No.	X	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	Nuance der Färbung auf Polyester
26	-eo-	-CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	blau
27	do	do	H	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
28	do	do	H	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
29	do	do	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
30	do	do	H	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl	do	do
31	do	do	H	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	do	do
32	do	do	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do	do
33	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
34	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do	do
35	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do
36	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
37	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	do
38	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
39	do	do	do	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub>	do	do
40	do	do	do	do	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> Cl	do
41	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
42	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	do
43	do	do	do	do	-CH <sub>3</sub>	do
44	do	do	do	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do	do
45	do	do	do	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do	do
46	do	do	-Cl	-CH <sub>3</sub>	do	do
47	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
48	do	do	do	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub>	do	do
49	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
50	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do

309816 / 1014

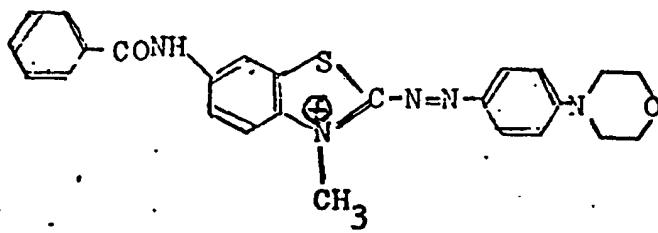
Bsp. No.	X	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	Nuance d. Fär- bung auf Polyester
51	-CO-	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	blau
52	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
53	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
54	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do	do
55	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do
56	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
57	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	do
58	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -eONH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
59	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	do
60	do	do	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
61	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	do	do
62	-SO <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
63	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
64	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do
65	do	do	do	do	-CH <sub>3</sub>	do
66	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
67	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	-CH <sub>3</sub>	do
68	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	do
69	do	do	do	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
70	do	do	do	do	-CH <sub>3</sub>	do
71	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	do	do
72	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
73	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH <sub>2</sub>	do
74	do	do	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
75	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
76	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do	do

309816 / 1014

Bsp. No.	X	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	Nuance d. Färb- ung auf Polyester
77	-SO <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	blau
78	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
79	do	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	do
80	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
81	do	do	-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
82	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
83	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do	do	do
84	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	do	do
85	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do
86	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
87	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do	do
88	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do
89	do	do	do	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	do
90	do	do	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do
91	do	do	do	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	do

Aehnlich gute Färbungen erhält man mit den Farbstoffen der Formeln

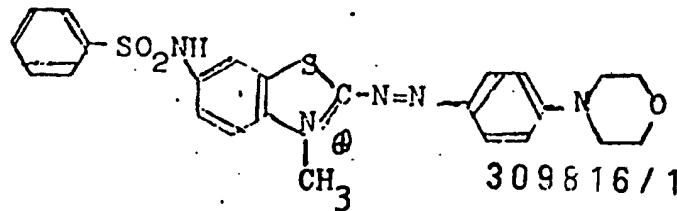
92)



Nuance der Färbung  
auf Polyester

blau

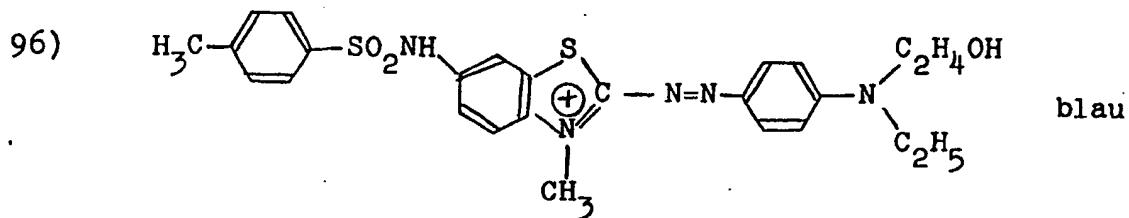
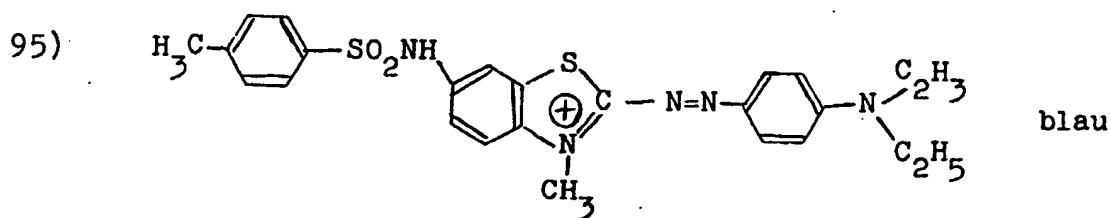
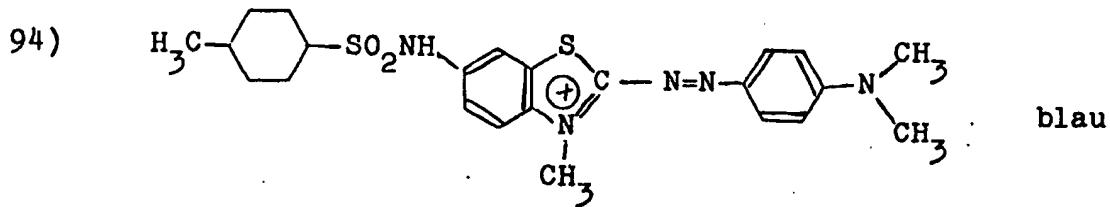
93)



blau

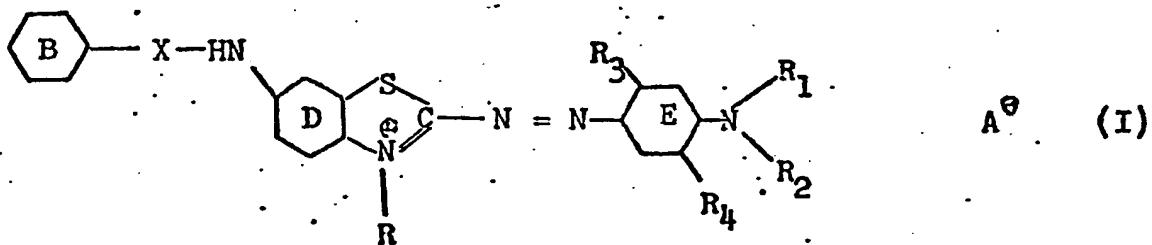
309816 / 1014

2224788



Patentansprüche

I. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Fasern, Fäden oder daraus hergestellten Textilien, die aus synthetischen Polyestern, welche durch saure Gruppen modifiziert sind, bestehen oder solche enthalten mit Cycloimmoniumgruppen haltigen Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man hierzu von Sulfonsäuregruppen freie Monoazofarbstoffe der Formel



verwendet,

worin R einen geradkettigen oder verzweigten gegebenenfalls substituenten Alkylrest,

$R_1$  Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest,

$R_2$  einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest,

$R_3$  Wasserstoff, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest,

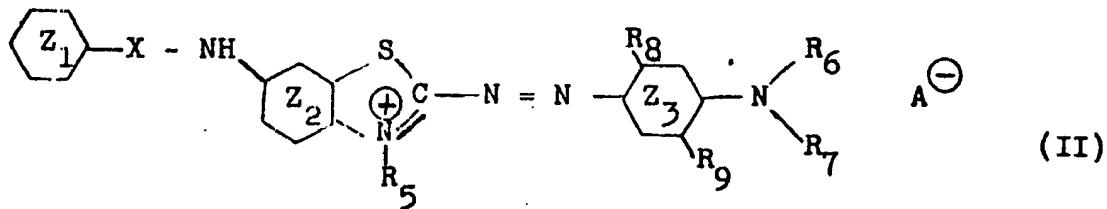
$R_4$  Wasserstoff oder einen nicht wasserlöslich machen- den Substituenten,

X  $-SO_2^-$ ,  $-CO^-$  oder  $-CS^-$

und  $A^-$  ein Anion bedeuten,

die aromatischen Ringe B und/oder D und/oder E durch nicht wasserlöslich machende Substituenten weiterversubstituiert sein können, die Reste  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem an  $R_1$  gebundenen N-Atom einen Heterocyclus und die Reste  $R_2$  und  $R_4$  zusammen mit dem an  $R_2$  gebundenen N-Atom ebenfalls einen Heterocyclus bilden können.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formel



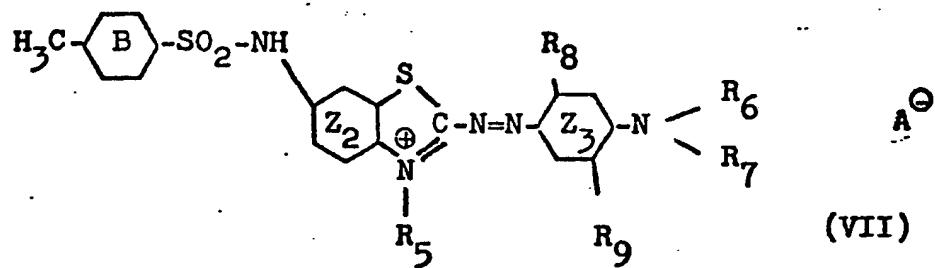
verwendet,

worin  $R_5$  einen niedrigmolekularen Alkylrest,

$R_6$  Methyl, Aethyl, Hydroxyäthyl, Chloräthyl, 3-Chlor-2-hydroxypropyl oder 2'-Amino-carbonyläthyl,

$R_7$  Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Hydroxyäthyl, Chloräthyl, 3-Chlor-2-hydroxypropyl, 2-Aminocarbonyläthyl, Benzyl oder Phenyl,  
 $R_8$  Methyl, Chlor, Brom, Methoxy oder Aethoxy und  $R_9$  Wasserstoff bedeuten und die aromatischen Ringe  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  keine weiteren Substituenten tragen.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



verwendet.

4. Das gemäss Patentanspruch 1 gefärbte, geklotzte oder bedruckte Material.

Der Patentanwalt:

*W. J. Schmid*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**